DOI:10.3969/j.issn/1671-6841.2012.01.000

电子辐照金红石 TiO_2 晶体的正电子湮没技术研究

张鹏[1] 秦秀波[2] 于润升[2] 李玉晓[1] 曹兴忠[2] 王宝义[2]

（1. 郑州大学物理工程学院，郑州 450001，
2. 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室，北京 100049）

摘要：本工作以电子辐照金红石相 TiO_2 晶体为研究对象，以正电子湮没多普勒展宽能谱和符合多普勒展宽谱为主要的研究手段，对不同辐照参数时的空位型缺陷类型和浓度进行表征。多普勒展宽能谱测试结果表明，*S* 参数随辐照剂量的增加先变大后变小。*S*-*W* 曲线和符合多普勒的实验结果验证了 Ti^{3+}-V_O 复合空位的存在。

关键词：正电子湮没，符合多普勒（CDB），Ti^{3+}-V_O 复合型空位

中图分类号：TB383； O644 **文献标志码：**A

0 前言

稀磁半导体（dilute magnetic semiconductor，DMS）同时利用了电子的电荷和自旋两种自由度，在自旋电子学器件方面有很好的应用前景[1-4]。通过控制合适的掺杂和制备条件，TiO_2、ZnO、SnO_2、Cu_2O、In_2O_3 等一系列氧化物掺杂过渡金属离子或稀土金属离子后所呈现的铁磁特性在文献上均相继有报道，其中尤其以 TiO_2 和 ZnO 掺杂的报道最多[1,5,6]。但是对于室温铁磁性的内禀属性及其起源的研究和争议却持续升温，传统的铁磁性理论不能解释掺杂浓度在渗滤临界状态以下时的磁性，载流子作为媒介的 RKKY 理论、空穴作为媒介的 *p*-*d* 交换模型以及能带掺杂引起的自旋劈裂理论在解释稀磁半导体材料的铁磁性方面都存在一定的困难[2, 3]。随着研究的深入，尤其我国科学家利用通道增强微分析和电子磁圆二色技术（EMCD：electron magnetic chiral dichroism），确定了磁性离子在 ZnO 稀磁半导体基体中的掺杂状态为取代位，确定 Co 掺杂 ZnO 半导体具有内禀铁磁性，而 Fe 掺杂 ZnO 半导体不具有内禀铁磁性[4]，尽管仍然存在 Co 离子团簇以及 Co 离子注入后富 Co 层的形成对铁磁性的贡献的影响[5]，越来越多的研究人员逐渐接受了空位型缺陷在铁磁性起源中的关键作用[6-9]。

空位型缺陷引起室温铁磁性的研究中，氧空位被认为起关键作用。氧空位的存在使TiO_2的晶格扭曲，导致氧空位周围的电子重新分配，从而形成Ti^{3+}-V_O复合空位 [5,6]。然而实验上对Ti^{3+}-V_O复合型空位的探测还没有很好的方法。

正电子湮没技术是无损探测半导体材料中中性或负电性空位型缺陷的重要方法 [7-9]。正电子入射到材料中迅速慢化，并被材料中中性或负电性的空位所捕获，然后与其周围的电子湮没产生 γ 光子。根据能量和动量守恒，发生湮没的电子动量可以通过测量 γ 光子的能量反推获得，即多普勒展宽能谱[10-12]。符合多普勒技术（CDB）则通过时间和能量的相关性判断，排除偶然符合、降低本底（峰谷比高达10^6）在提取内壳层电子的动量信息方面更具优势，因而可以用于判断缺陷（空位）周围的元素信息[11,12]。

收稿日期：
基金项目：国家自然科学基金资助项目：编号 61006066 ，10835006
作者简介：张鹏，男，1985 年 1 月，郑州大学硕士研究生，研究方向为正电子谱学应用，邮箱：zhangpeng@ihep.ac.cn
a)qinxb@ihep.ac.cn; b) liyuxiao@zzu.edu.cn; c) wangboy@ihep.ac.cn

本工作以金红石 TiO_2 为研究对象，通过慢正电子束流技术对不同剂量的电子辐照样品进行表征，进而分析其缺陷结构信息。验证了电子辐照后晶体中 Ti^{3+}-V_O 复合空位的存在。

1 实验

实验中采用晶相<110>，尺寸 10×10×0.3mm，单面抛光的金红石相 TiO_2 晶体（中国科学院上海光机所晶体中心生产），。电子辐照实验是在四川大学原子核科学技术研究所完成的，辐照剂量分别是 5 kGy、10 kGy、50 kGy 和 200 kGy，电子能量为 1.75 MeV，流强 23 μA。

多普勒展宽和符合多普勒测试是在北京慢正电子束流研究平台上完成的，该装置采用 ^{22}Na 放射源作为正电子源，经慢化和能量调节（0-20 keV）后产生单色的正电子束流并入射到样品中。

多普勒展宽谱通过高纯锗探测器探测正电子湮没产生的 γ 光子，正电子入射到样品能量由 0.18-10.18 keV 连续变化，每个谱收集 50 万计数，使用 *S* 和 *W* 两个参数来表征湮没性质。*S* 参数定义为能量范围在 510.24-511.76 keV 内的计数与总的峰值（504.2-517.8 keV）计数之间的比率，*W* 参数定义为能量范围在 513.6-517.8 keV 和 504.2-508.4 keV 内的计数与总的峰值（504.2-517.8 keV）计数之间的比率。

CDB 测试时，湮没产生的 γ 光子对的能量分别被成 180° 角的两个高纯锗探头同时记录。两个 γ 光子的能量分别为 E_1 和 E_2，能量差为 cP_L，总能量 $E_t=E_1+E_2=2m_ec^2$，其中 P_L 是正负电子对沿湮没 γ 光子方向的动量分量，*c* 是光速，m_e 是电子的静止质量。选择 $2m_ec^2-2.4keV<E_t<2m_ec^2+2.4keV$ 范围内进行符合，每个谱收集 800 万计数[13]。

2 结果与讨论

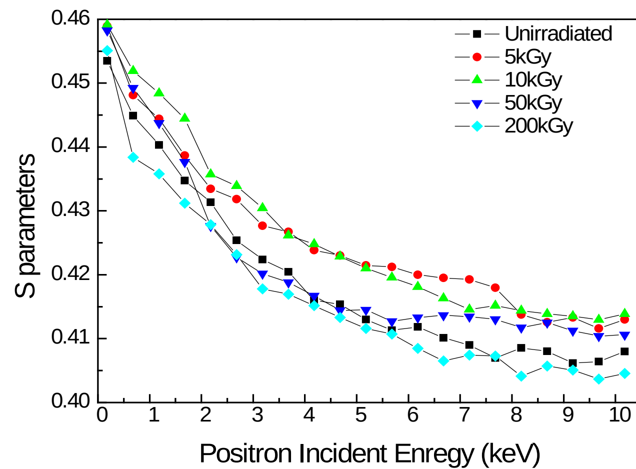


图 1 *S* 参数随入射正电子能量的变化曲线

Fig 1. *S* parameters as a function of incident positron energy

图 1 给出了样品的 *S* 参数随正电子入射能量变化趋势。样品的 *S* 参数随正电子入射深度的增加逐渐减小，符合氧化物的特征。辐照剂量由 0 增加到 10 kGy，在辐照区域 *S* 参数逐渐增大，随着辐照剂量增加至 200 kGy 时，*S* 参数呈现出逐渐减小的过程。电子辐照后，*S*

参数的变化证明辐照使 TiO_2 晶体中的缺陷浓度发生改变。随着辐照剂量的增加，在 TiO_2 晶体中产生更多的空位，有更多的低动量电子与正电子湮没，因此 *S* 参数增加。当辐照剂量增加到一定程度以后，大剂量的辐照相当于给 TiO_2 晶体一个退火的过程[14]。在退火的过程中，会有空位团的出现和空位恢复，空位减少降低正电子与低动量电子的湮没几率，因此当辐照剂量增加到 50 kGy 和 200 kGy 时，*S* 参数有一个减小的过程。由于在 *S-W* 曲线中不同的斜率对应于不同的空位类型，通过 *S-W* 曲线中斜率的变化来判定正电子捕获缺陷方式的改变[7,15,16]，如图 2 所示。未辐照样品的 *S-W* 曲线从表面到背底是线性变化的，而经过电子辐照后的样品的 *S-W* 曲线斜率有明显的变化，证明电子辐照导致正电子在 TiO_2 晶体中湮没机制改变。即经电子辐照后，TiO_2 晶体中有新空位产生，并且随着辐照剂量的增加，空位浓度也会增加，大剂量电子辐照使 TiO_2 晶体有退火过程，在退火过程中会有空位团出现和空位恢复[14]。

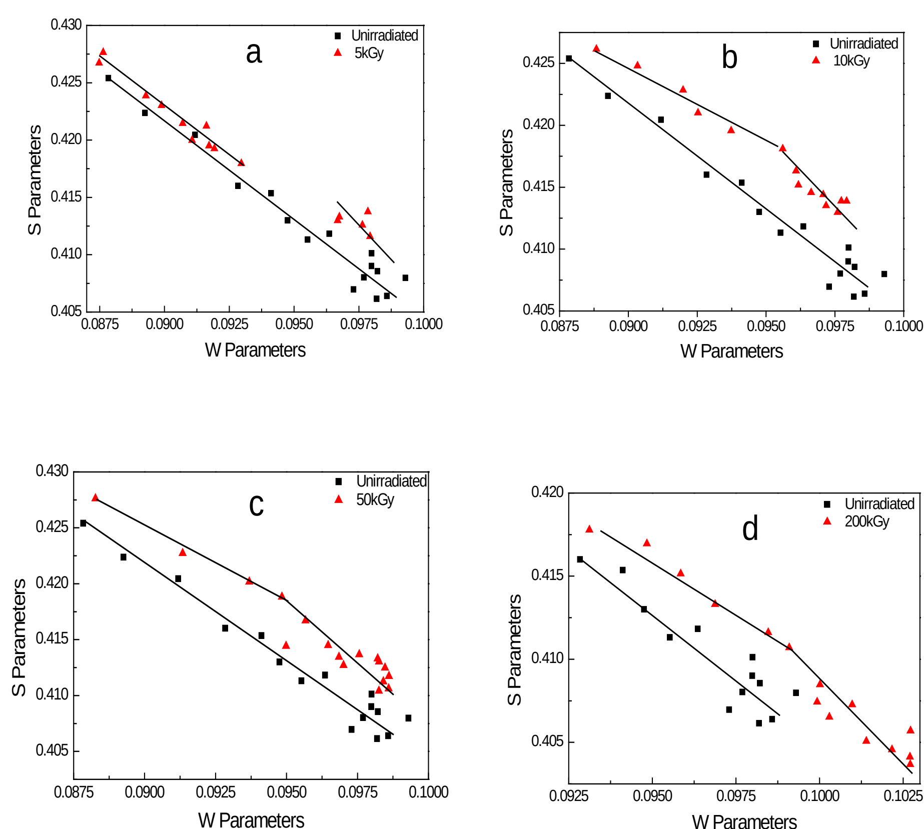


图 2 样品的 *S-W* 参数图（a. 5 kGy　b. 10 kGy　c. 50 kGy　d. 200 kGy）

Fig 2. *S-W* plot of all samples (a. 5 kGy　b. 10 kGy　c. 50 kGy　d. 200 kGy)

TiO_2 薄膜中主要的空位型缺陷有氧空位（V_O）、钛空位（V_{Ti}）和 Ti^{3+}-V_O 复合空位。为了得到更多湮没位置附近的元素信息，分别在正电子入射能量为 4 keV 和 7 keV 进行 CDB 测试，由经验公式[13]

$$R = \left(\frac{40}{\rho}\right) E^{1.6}$$

（其中 R 为入射深度(单位 nm)，ρ 为材料密度（单位 g/cm^3），E 为入射正电子能量（单位 keV)）。可以得到正电子入射能量为 4 keV 和 7 keV 时湮没位置平均深度分别为 88.5 nm 和 209.3 nm。分别对未辐照的样品做商谱，其结果如图 3 所示。样品对未辐照 TiO_2 商谱沿着

动量分为明显的三个部分，并且在$(3\sim10)\times10^{-3}$ m_0c 和$(10\sim18)\times10^{-3}$ m_0c 范围内有两个显著的峰位。正电子与低动量的化合价电子的湮没动量在$(0\sim3)\times10^{-3}$ m_0c 范围内，可以参考图 *1* 多普勒展宽谱结果；正电子和氧的 2p 电子的湮没动量在$(3\sim10)\times10^{-3}$ m_0c 范围内，$(3\sim10)\times10^{-3}$ m_0c 之间的峰位是由于正电子和 V_{Ti} 周围的氧的 2p 电子湮没产生的，证明 Ti 空位的出现[9]；Ti 3d 电子的湮没动量在$(10\sim18)\times10^{-3}$ m_0c 范围内， V_O 周围有多余的 Ti 的 3d 电子，会形成具有弱的负电性 Ti^{3+}-V_O 复合型空位[5,6]，并且考虑到材料中没有其它的类似元素，判定是$(10\sim18)\times10^{-3}$ m_0c 之间的峰位是由于正电子和 V_O 周围的 Ti 的 3d 电子湮没引起的，证明电子辐照导致 Ti^{3+}-V_O 的出现[11]。此外，从商谱中清楚地看到，10 kGy 和 200 kGy 辐照样品峰位低于 5 kGy 辐照样品，说明辐照剂量的增加 TiO_2 晶体中空位减少，进一步验证了退火效应的存在[14]。

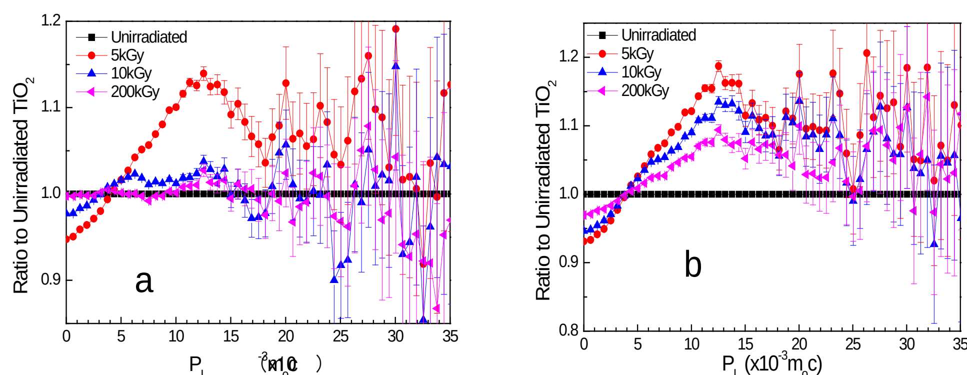


图 3 电子辐照样品对未辐照样品的商谱（a: 4 keV； b: 7 keV）

Fig 3. Ratio curves of CDB results for irradiated samples to that of the un-irradiated sample

3 结论

本工作对电子辐照的 TiO_2 进行了一系列能量的多普勒展宽谱和符合多普勒测试。*S* 参数表明电子辐照使 TiO_2 晶体中产生空位，结合 CDB 商谱，随着辐照剂量的增加，空位浓度增大，继续增加辐照剂量，相当于对 TiO_2 晶体进行退火处理，会有空位团形成和空位恢复的过程；*S-W* 参数图显示电子辐照以后的样品有一种新的湮没机制产生；符合多普勒商谱证明电子辐照在 TiO_2 晶体中产生了 V_{Ti} 和由于 Ti 的 3d 电子围绕 V_O 而形成的 Ti^{3+}-V_O 复合型空位。

参考文献：

[1] Akdogan N, Nefedov A, Zabel H, et al. High-temperature ferromagnetism in Co-implanted TiO_2 rutile[J].J Phys D: Appl Phys, 2009, 42:115005-115015.

[2] Jia C W, Xie E Q, Zhao J G, et al. Annealing temperature dependence of ferromagnetismin Co-doped TiO_2 nanofibres[J]. Mater Sci Eng B, 2007, 140(1-2): 10-14.

[3] Nguyen H H, Alessandro B, et al. Can undoped semiconducting oxides be ferromagnetic?[J].Phys Stat sol(c)4, 2007, No12: 4461-4466.

[4] Zhang Z H，Wang X，Xu J B, et al. Evidence of intrinsic ferromagnetism in individual dilute magnetic semiconducting nanostructures[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(8):523-527.

[5] Kim D, Hong J, Park Y R et al. The origin of oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO_2[J]. J Phys: Condens Matter, 2009, 21(19): 195405-195408.
[6] Vergara L I, Passeggi Jr M C G, Ferrón J, et al. Chemical changes induced on a TiO_2 surface by electron bombardment[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(23): 8365-8370.
[7] Alatalo M, Barbiellini B, Hakala M, et al. Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids[J]. Phys Rev B, 1996, 54(4): 2397-2409.
[8] Coleman P G, Burrows C P, Mahapatra R, et al. Vacancy-type defects in $TiO_2/SiO_2/SiC$ dielectric stacks[J]. J Appl Phys, 2007, 102(1): 014106-014109.
[9] Kuriplach J; Šob M; Brauer G, et al. Positron affinity in semiconductors: Theoretical and experimental studies[J]. Phys Rev B, 1999, 59(3): 1948-1955.
[10] Brauera G, Becvarb F, Anwandv W, et al. Further indication of a low quartz structure at the SiO_2/Si interface from coincidence Doppler broadening spectroscopy[J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(9): 3368-3371.
[11] Nagai Y, Tang Z, Hasegawa M. Chemical analysis of precipitates in metallic alloys using coincidence Doppler broadening of positron annihilation radiation[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 58(5-6): 737-742.
[12] 王丹妮，王宝义，张兰芝，等. 符合多普勒展宽测量系统的性能研究[J]. 核技术，2008, 31(8): 577 -582.
[13] Hao X P, Wang B Y, Yu R S, et al. Evolution of structural defects in SiO*x* films abricated by electron cyclotron resonance plasma chemical vapour deposition upon annealing treatment[J].Chin Phys Lett, 2008, 25(3): 1034-1037.
[14] Gur E, Asil H, Cinar K, et al. Oxygen effects on radiation hardness of ZnO thin films[J]. J Vac Sci Technol B, 2009, 27(5): 2232-2237.
[15] Yang X L, Zhu W X, Wang C D, et al. Positron annihilation in (Ga, Mn)N: A study of vacancy-type defects[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(15): 151907-151909.
[16] Yang Xinmei, Xia Huihao, Qin Xiubo, et al. Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite[J]. Carbon, 2009, 47(5): 1399-1406.

Vacancy identification of electron irradiated rutile TiO_2 crystal studied by positron annihilation spectroscopy

ZHANG Peng[1], QIN Xiu-bo[2], YU Run-sheng[2], LI Yu-xiao[1],
CAO Xin-zhong[2], WANG Bao-yi[2]

(1.*School of Physical and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou* 450001*;* 2.*Key Laboratory of nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049*,China*)

Abstract: A series of electron irradiated rutile TiO_2 crystals were prepared and extensively studied by variable energy positron annihilation Doppler broadening spectroscopy (DBS) and Coincidence Doppler broadening (CDB) measurements for identification of the vacancies. The results of DBS indicated the presence of new vacancies in the rutile TiO_2 crystal films that irradiated by electron beam. and the results of CDB implied that these vacancies must be Ti vacancy and Ti^{3+}-V_O complex.

Key words: positron annihilation, Coincidence Doppler Broadening, Ti^{3+}-V_O complex